

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—46125

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和59年(1984)3月15日

B 01 J 13/02

8317—4G

// A 23 L 1/00

7258—4B

C 09 J 5/00

6770—4J

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ マイクロカプセルの製造法

与野市上落合1250—8

⑰ 特 願 昭57—155539

⑰ 発 明 者 谷口正幸

⑱ 出 願 昭57(1982)9月7日

日野市大坂上4—10—1

⑲ 発 明 者 君島哲也

⑱ 出 願 人 日本酸素株式会社

横浜市南区別所1—7—2

東京都港区西新橋1丁目16番7

⑲ 発 明 者 佐田友彦

号

⑲ 代 理 人 弁理士 志賀正武

明 細 書

微とするマイクロカプセルの製造方法。

発明の詳細な説明

1. 発明の名称

マイクロカプセルの製造法

この発明は、特に常温付近で液体または粘着性を有する物質または軟質物質をマイクロカプセル化する方法に関する。

2. 特許請求の範囲

マイクロカプセルは感圧複写紙をはじめ、医薬、農薬、香料などに広く利用されている。

(1) 粉状とした場合に常温付近では液体になるかあるいは集塊化を起し粉状を維持できない物質よりなる芯物質を、その粉末が融解または集塊化をおこすことのない低温で凍結粉碎して粉末化し、この粉末よりも粒径の小さい微粉とともに上記低温近傍の温度で混合攪拌して、芯物質を微粉で被覆するようにしたことを特徴とするマイクロカプセルの製造法。

従来の代表的なマイクロカプセルの製造法としては、1、コアセルベーション法、2、界面重合法、3、in situ重合法、4、液中乾燥法、5、融解分散冷却法、6、オリフィス法、7、スプレードライビング法、8、気中懸濁被覆法、9、無機質壁マイクロカプセル化法などがある。ところがこのような製造法を用いて、水、有機溶剤、水あめ、糊粘着剤、接着剤などの常温では液体または粘着性を有する物質もしくは軟質物質をマイクロカプセル化する場合には次のような欠点がある。すなわち、1～5の方法では分散媒中に上記物質よりなる芯物質を分散させる際、芯物質が粘着性を有する場合には芯物質粒子が付着しあつて

(2) 粉状とした場合に、常温付近では液体になるか、あるいは集塊化をおこし粉状を維持できない物質よりなる芯物質を、その粉末が融解または集塊化をおこすことのない低温で凍結粉碎し、この粉末よりも粒径の小さい微粉とともに上記低温近傍の温度で混合攪拌して、芯物質を微粉で被覆した後、更にポリマーフィルムで被覆することを特

集塊化する。また、芯物質と高分子溶液とのぬれおよび比重の調整が必要となり、作業が面倒でしかも仕上ったカプセルの特性もよくない。また、6の方法はミクロンオーダーのカプセルを作りにくく、生産効率も低い。さらに、5、7、8の方法はトナーのカプセル化に使用されているが均一な膜厚、完全被覆のカプセルを作りにくいという点にトナーより粘着性の強い物質の場合には集塊化を招く。また、1～8の方法は水や有機溶剤を使用するので、水や有機溶剤に浸されたり、反応する芯物質をカプセル化することができないという点、有機溶剤の後処理が面倒であり、カプセルを粉体として取り出すためには乾燥が必要であり、火災、爆発の危険性がある。さらに、9の方法は芯物質が軟質物質の場合は芯物質内部に多量の壁物質が混入し、カプセルというよりはむしろ混合物体になりやすい。

このように1～9の従来マイクロカプセル化方法では、いずれの場合も粉体とした場合、常温では液体になるか集塊化する物質を満足のゆく状

態でマイクロカプセルを製造することができなかつた。

この発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、常温で液体または粘着性を有する物質もしくは軟質物質あるいは水や有機溶剤に浸されるかこれと反応する物質等を簡単に高収率で、かつ安全にマイクロカプセル化できしかも上記物質の変質、変性が生じることがないマイクロカプセルの製造法を提供することを目的とするものである。

以下、この発明を詳しく説明する。

この発明の製造法に用いられる芯物質としては、水溶液、水分散液、粘着剤、接着剤、顔料、有機溶剤などの、粉体とした場合に常温付近(0℃～50℃)では液体となるかあるいは集塊化を起し、粉体を維持できない物質が用いられる。

また、この芯物質を被覆する微粉としては、シリカ微粉、各種ベントナイト、酸化アルミニウム、カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミニウム粉末、セラミック微粉、ポリエ

チレン、ナイロン、メタクリレートなどのプラスチック微粉、フィテン酸およびその金属塩、でん粉ならびにこれら微粉を表面改質した微粉が挙げられるが、芯物質との親和性の無いものを選択される。特に芯物質が100センチボイズ程度の粘度を有する液体の場合には、絶対にこれと親和性のある微粉は避けなければならない。すなわち、芯物質が親水性であれば疎水性微粉を、芯物質が疎水性である場合には親水性微粉を選択する必要がある。また、芯物質を凍結粉砕して得られる粉末の粒径よりも小さい粒径、好ましくは1/10以下の粒径の微粉が用いられる。

つぎにマイクロカプセル化について説明する。まず、芯物質を液体窒素などの冷熱を利用して凍結し、この状態で粉末化する。この時の温度は、芯物質の種類によつて異なり、水溶液、水分散液などでは-20℃程度であり、粘着剤接着剤などのように粘着性あるいは集塊性のもものでは-50℃～-80℃程度である。そして、粉砕機の回転数(粉砕速度)や粉砕温度を適宜調節して平均粒径

1～1,000μmの粉末とする。

ついで、この粉末を低温態に保つて集塊化あるいは融解を起さないように維持しつつ、上記微粉を加えて混合攪拌してマイクロカプセル化する。この混合攪拌には、液化窒素冷却ジャケットを装備したカッター付高速攪拌機を用いることが好ましく、攪拌条件は攪拌速度5000～20000rpm攪拌時間5～60秒である。特に、このタイプの攪拌機を用いた場合上記凍結粉砕もこの装置内で行え、工程上有利となる。その他、混合攪拌にはボールミル、カッター付攪拌機、アトライターなども用いることができる。攪拌時の温度は上記凍結粉砕時の温度と同程度であり、摩擦熱による温度上昇を防止するために、攪拌機には液化窒素等の冷却剤を通じ冷却を行いつづける必要がある。また、芯物質の粉末と微粉との混合比は、芯物質の粉末の形状によつても左右され、粉末が球状の場合には微粉は少量で済むが通常は芯物質の粉末100重量部に対して微粉25～200重量部とされる。さらに得られるマイクロカプセルの

粒径は芯物質の粉末の粒径と微粉による膜厚によつて決められるため、凍結粉碎の条件、芯物質と微粉との混合量比、混合攪拌の条件によつて任意に調節でき、平均粒径 $1 \sim 1,500 \mu m$ のマイクロカプセルが良好に得られる。

このようにして得られたマイクロカプセルは、芯物質の粉末が微粉で完全に被覆され常温になつてもサラサラした流動性の良い粉末となる。

また、得られるマイクロカプセルの芯物質の密閉効果およびカプセルの強度を高めたい場合には、このようにして得られたマイクロカプセルをさらに、ポリマーフィルムで被覆してもよい。すなわち、芯物質の粉末を比較的少量の微粉で被覆したのち、従来のマイクロカプセル化法によつてポリマーフィルムを被覆する。この場合、カプセルとポリマーフィルムおよびポリマーフィルム溶液との親和性を考慮に入れておく必要がある。親水性微粉で被覆されたマイクロカプセルに対しては水溶性ポリマーによるマイクロカプセル化が適し、具体的にはゼラチンによるコアセルベーション法

などが利用できる。また、親水性微粉で被覆されたマイクロカプセルに対しては有機溶媒溶液からのコアセルベーション法等の親水性高分子によるマイクロカプセル化法が適している。

なお、芯物質はその粘度が高い程マイクロカプセルの形状保持力がすぐれて安定性がよいので、低粘度の芯物質の場合には充剤剤、増粘剤、ゲル化剤などを予め加えて増粘もしくはゲル化させておくことが好ましい。

このようなマイクロカプセルの製造法によれば芯物質を凍結粉碎して粉末化し、これに微粉を加えて低温下で混合攪拌するものであるため、芯物質への微粉の混入が少なく、そのために極めて少量の微粉で芯物質を効率よく被覆し得て、微粉によつてマイクロカプセル芯物質の性能の低下を最小限にとどめる。又、製造途中で芯物質および微粉のロスが全くなく、収率 100% でマイクロカプセル化でき、工程が簡単で短時間で製造でき、製造装置も攪拌機のみでよくしたがつて製造コストが著しく低いものとなる。また、すべての工

程が低温下で行われるので、芯物質および微粉の変性変質がなく不安定な芯物質をもマイクロカプセル化できる。さらに、水や有機溶剤を使用する従来法に比べて乾燥工程や排液処理が不要となり、かつ作業の安全性も高い。マイクロカプセルの粒径の調整が任意にかつ容易に行えるので、目的に応じた粒径のマイクロカプセルを簡単に用意できる。

以下、実施例を示して具体的に説明する。

〔実施例1〕

メチレンブルーで着色した水を冷却固化したのち、カッター付攪拌機によつて粉碎し、平均粒径 $50 \mu m$ の凍結粉末とし、この粉末 100 重量部を、融解するとのない低温である $-20^{\circ}C$ に保持しつつ、親水性シリカ微粉（日本アエロジル（株）製商品名アエロジルR972、平均粒径 $16 \mu m$ ） 5 重量部とともにカッター付高速攪拌機内で混合攪拌した。攪拌速度 $20,000 \text{ rpm}$ で 10 秒間攪拌したところ、着色水粉末の表面が親水性シリカ微粉で被覆されたマイクロカプセルが得られた。

なお、混合攪拌終了時の温度は $-10^{\circ}C$ であつた。このマイクロカプセルは常温においても流動性にすぐれ、サラサラの状態であつた。また、このマイクロカプセルを紙の上に散布し、加圧したところマイクロカプセルから、青色の水が放出され、紙が青く染色された。

〔実施例2〕

市販のでん粉糊（商品名ヤマト糊）を芯物質として、実施例1と全く同様にしてマイクロカプセルを製造したところ、常温においても流動性にすぐれ、サラサラの粉末が得られた。このマイクロカプセル粉末を紙の上に散布したのち、別の紙をあて加圧し乾燥したところ、二枚の紙はよく接合した。

〔実施例3〕

バターを液化装置で $-60^{\circ}C$ に冷却凍結し、カッター付攪拌機で粉碎して平均粒径 $50 \mu m$ の凍結粉末とした。この粉末 100 重量部を、凍結化することのない温度である $-50^{\circ}C$ に保持しつつ、シリカ微粉（商品名アエロジル200、平均粒径 $16 \mu m$ ） 5 重量部とともにカッター付攪拌機に

て攪拌速度2000rpmで10秒間混合攪拌したところ、パターのシリカ微粉カプセルを収率100%で得た。このものは常温においてもサラサラで流動性の良い粉末であつた。

〔実施例4〕

アクリレート系粘着剤（綜研化学（株）製、商品名SKダイン1504）を充分な粘着力が生じるまで、架橋および脱溶剤した。このものを液化装置で凍結したのちカッター付攪拌機によつて平均50μmの粉末とした。この粉末100重量部を、集塊化することのない温度である-60℃に保持しつつ、シリカ微粉（商品名アエロジル200）10重量部とともにカッター付攪拌機にて攪拌速度2000rpmで30秒間混合攪拌したところ、粘着剤のシリカ微粉カプセルが得られた。

〔実施例5〕

実施例4で得られたマイクロカプセル粉末10gを10%ゼラチン温水溶液30g中に分散した。10%アラビガム水溶液30gと混合し、攪拌しながら40℃の水140mlを加え、さ

らに10%酢酸を滴下してpH4.2に調整し、コアセルベート筒で上記粉末を包含させた。この分散液をさらに5℃に冷却したのち30%ホルマリン1mlを加えさらに10%NaOH水溶液を加えてpH9とし、ついで1℃/分の昇温速度で50℃まで加熱したところ、上記マイクロカプセルの表面がゼラチンで被覆された二重マイクロカプセルができた。この二重マイクロカプセルを吸引乾燥したところ形状保持力および流動性のよいマイクロカプセル粉末が得られた。

以上説明したようにこの発明のマイクロカプセルの製造法は、粉状とした場合に常温付近では液体となるかあるいは集塊化を起し、粉状を維持できない物質よりなる芯物質を、その粉末が溶解または集塊化を起すことのない低温度で凍結粉砕し、ついでこの温度において、微粉と混合攪拌するものであるので、常温付近で液体または粘着性を有する物質もしくは軟質物質あるいは水や有機溶剤に浸されるかもしくはこれらと反応する物質を芯物質とすることができ、これら芯物質を核めて簡

単な工程操作で、短時間に、収率100%でマイクロカプセルとすることができ、粘着剤、被覆剤、塗料をはじめとしてトナーなどの電子写真材料、医薬品、食品等に利用でき応用範囲が非常に広範囲となる。また、従来法に比べて製造に際し、水や有機溶剤を全く使用しないので乾燥工程や排液処理が不要となり、作業安全性も高い。さらに、任意の粒様のマイクロカプセルを容易に製造することができ、目的に応じた多様性に富むマイクロカプセルを製造できるなどの利点を有する。

出願人 日本製薬株式会社

代理人 弁理士 志賀正成

